



TITLE:

パラジウムによる水素の吸着

AUTHOR(S):

多羅間, 公雄; 宮川, 俊雄; 守島, 直正

CITATION:

多羅間, 公雄 ...[et al]. パラジウムによる水素の吸着. 京都大学化研講演集 1949, 17: 108-111

ISSUE DATE:

1949-03-05

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/73871>

RIGHT:

(iii) なるべく保護管の長さの方向に對して中央部に熱電對の先端がくるようにして測溫するほど誤差は小となる。

ロの場合も同様の結論を得る。

V. 實驗との比較結果

1½" ガス管を使用し, ZnO-CrO₃ 系觸媒 2.20 l を 1.8m の長さに充填し, アセチレンを 200 l (N.T.P.)/hr の流速で 2000 g/hr の水蒸氣と共に常壓で通過せしめる。保護管は ½" ガス管を使用しその測溫方式は反應溫度は第 3 圖の通りとする。

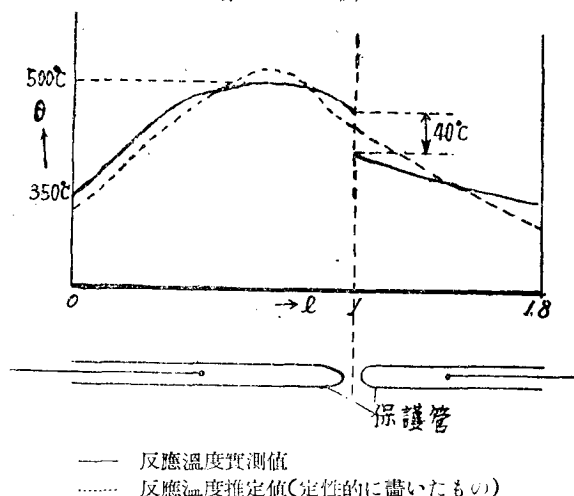
第 3 圖に於て 2 つの保護管の接目に於て 40°C という相當大なる不連続曲線を示す。これが如上の原因に基くものとして上述の理論を適用して見る。近似的

に, $l=0 \sim 1$ の部分にはイの場合の $f(l)$ 式を採用し, 第 3 圖より $\theta_1 = 100$ とする。又 $l=1 \sim 1.8$ の部分にはロの場合の $f(l)$ 式を採用し $\theta_2 = 100$ とし, 次の各數値を用いて (14) 式より Δ の値を求めると,

$$\begin{aligned} \text{イの場合}(l=1) \quad \Delta_1(l) &= 25 \quad \text{即ち不連続部分の喰違ひ} \\ \text{ロの場合}(l=1.8) \quad \Delta_2(o) &= 12 \quad \Delta_{\text{discont}} = \Delta_1(l) + \Delta_2(o) = 37^\circ\text{C} \end{aligned}$$

即ち實驗的の喰違ひ 40°C と極めてよく一致する。これは少くとも本論文の如き誤差機構の存在の可能性を示すものである。

第 3 圖



パラジウムによる水素の吸着

多羅間公雄・宮川俊男・森島直正

パラジウム(Pd)の觸媒作用に關する研究に關連して, 吾々が使用せんとする Pd-觸媒に對する水素の吸着を研究した結果に基き報告する。測定法は普通の靜的方法により恒壓下で容積變化から吸着量を測定する方法を以て, 吸着速度と平衡吸着量とを溫度 0°~180°C, 壓力 1~1/2atm の範圍で測定した。使用した Pd-觸媒は鹽化パラジウム溶液からマグネシウムによ

り Pd を Pd- 黒の形で析出させたもので、再現性ある測定結果を得るため、吸着実験を行う際には毎回次の如き前所理をほどこした。先づ Pd を真空下で急速に 190°C 迄加熱し、酸素を導入後再び 10^{-2}mm Hg 以下の真空度迄脱着し、次には 180°C で水素を導入後、直ちに同様脱着しつつ温度を所定の温度迄低下して吸着実験を行つた。新しい試媒を使用する場合はかかる操作を1回繰返した。實驗に用いた水素、酸素は共に市販ボンベ入りのものを常法で精製乾燥したもので、水素は 99.7% 以上、酸素は 96.5% 以上の純度であつた。

平衡吸着量(cc(N.T.P.)/1gr Pd) の測定結果を示すと第 1 表の如くであり、従來の諸研究者の得た結果と同様ある温度、壓力の條件で急激な吸着量の變化が起ることが認められた。この結果を Fowler 等* の考えに基いて検討して見た。

Fowler 等は水素が Pd 中にプロトンとして溶解し、溶解プロトン間に相互作用(引力)が働くとして Pd- 水素の平衡關係を次の式で示した。

$$\theta > \theta_\beta, \theta < \theta_\alpha$$

$$\frac{P(\theta)}{P(1/2)} = \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right)^2 \frac{2(2\theta-1)W_{HH}/kT}{1} = \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right)^2 \frac{2(2\theta-1)T_c/T}{1} \dots\dots\dots (1)$$

$$\theta: \text{溶解率} \quad T_c = -\frac{W_{HH}}{2kT} = 568^\circ\text{K} \quad (\text{Gillespie 等の實驗値})$$

W_{HH} : 相互作用(引力のとき負値)エネルギー

$$\theta_\alpha < \theta < \theta_\beta$$

$$P(\theta) = P(1/2) \dots\dots\dots (2)$$

$$\text{ここに } P(1/2) = \frac{kT}{\{q_H(T)\}^2} \left\{ \frac{(2\pi 2m_H kT)^{2/3}}{h^3} \frac{8\pi^2 A kT}{2h^2} \right\}^2 (W_{HH} + W_{HH} + \frac{1}{2}xd)/kT$$

$$= 4.00 \times 10^4 \times 10^{-1878/T} \text{ atm} \quad (3 \text{ Gillespie 等の實驗値による}) \dots\dots\dots (3)$$

$q_H(\tau)$: 溶解プロトンの振動の分配函數; m_H : 水素原子の質量

A : 水素分子の慣性能率; xd : 水素分子の解離エネルギー

W_{HH} : 相互作用なる溶解プロトンの吸着エネルギー; h : プランクの恒數

吾々の得た結果では $P(1/2)$ と温度との關係は

$$P(1/2) = 5.226 \times 10^4 \times 10^{-1878/T} \text{ atm} \dots\dots\dots (4)$$

なる式で満足に表わされ、これを Gillespie 等の實驗値による (3) 式と比較するにその係数が僅か大である。これは (3) 式に於ける $\{q_H(T)\}^2$ の値が少し異るとして説明し得ると思われる。次に (4) 式の $P(1/2)$ を用い、飽和溶解量 ($\theta=1$ に相當する溶解量) として従來の諸研究から最も妥當と考えられる、Pd 1 原子當り 0.6 原子の水素溶解量 (63 cc(N.T.P.)/grPd) を採用して (1) 式より θ と $P(\theta)$ の關係を求めた處、第 1 圖の如く高温、低壓に於ける實驗値は理論値とかなり良き一致を示した。然し、90°C 以下に於て壓力の高い場合は實驗値が一樣に多い方に偏異し、第 1 表からも明らかなる如く、飽和溶解量 63cc を越える平衡吸着量を示す場合がある。そこで理論値以上の餘分の吸着量は、上に考えた如き溶解以外に、表面的な別の吸着が餘分に起つてゐる爲めのものであると見做し、各温度、壓力に於ける表面吸着量を求めた結果、

第2表の如き値を得た。この表面吸着量の壓力による變化は、甚だ定性的ではあるが Freundlich の吸着式 $a=p^{1/n}$ に於て $n=2\sim 1.8$ とし左式で表わされる様で、これは Pd に對する水素の表面的な吸着も原子的な吸着であることを示すものと考えられる。

次に吸着速度に關しては、從來餘り研究が無い様であり、吾々の結果に對しても種々検討中であるが、溶解プロトン間の相互作用がその脱着速度に影響を與えたとした解離吸着速度式

$$\frac{d\theta}{dt} = k'p(1-\theta)^2 - l'\theta^2$$

(40W_{H₂}/kT (5)

なる式によつて、平衡條件に於ける

$$\frac{k_1 p}{r^1} e^{-40 W_{H_2}/kT} = \frac{p(\theta)}{p^{1/2}} e^{-2(2\theta-1)W_{H_2}/kT} \dots (6)$$

なる關係から $\frac{k_1 p}{r^1}$ を求め $\frac{1}{r^1} \frac{d\theta}{dt}$ を計算し、實驗結果と比較して見た。その際 $\theta_\alpha < \theta < \theta_\beta$ の範圍に於ける脱着速度を如何に採るべきかが問題となるが、吾々は此の範圍では脱着速度が無視し得るものと假定し、60°C 1/4, 1/2 atm の場合に就き検討した處 3分~約1時間 (θ で 0.3~0.8の) 範圍で、かなり満足すべき一致を得た。

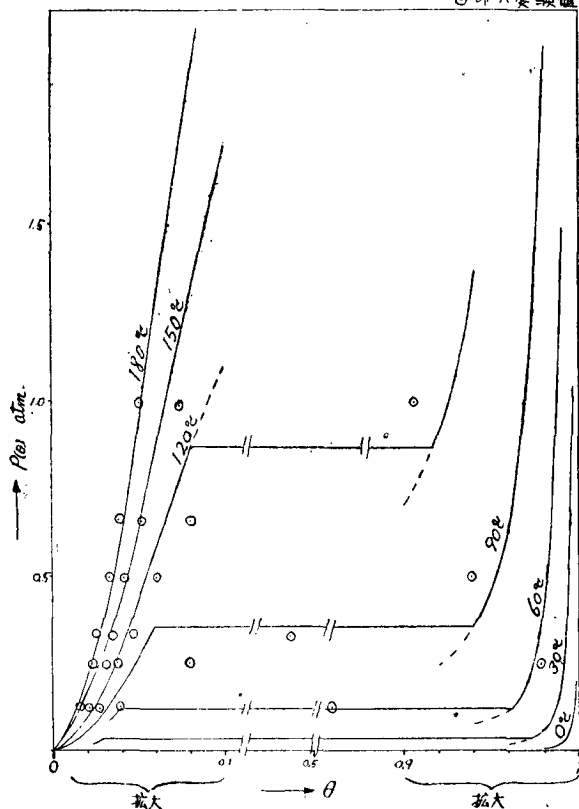
總 括 Pd 黒に對する水素の吸着量、吸着速度を調べ、Fowler 等の理論的取扱法により

第1表 平衡吸着量 cc(N.T.P)/Pd 1gr

°C atm	0 °C	30°C	60°C	90°C	120°C	150°C	180°C
1	75.95	71.00	69.27	65.46	57.20	4.70	3.18
2/3	75.52	70.82	69.05	63.36	5.06	3.27	2.44
1/2	73.26	70.06	67.35	59.15	3.80	2.62	2.03
1/3	71.40	67.94	65.56	30.67	2.92	2.19	1.59
1/4	71.32	66.18	61.59	5.03	2.35	1.91	1.37
1/8		64.85	54.13	2.50	1.67	1.27	0.99

第1圖 等温吸着曲線

実線、理論値
○印、實驗値



實驗結果を検討し、吾々の用いた Pd 黒が、水素に對し從來の研究者の用いたものと同様な與動をすることを確め、更に溶解の外に表面的な吸着が起ると考え、その吸着量を求めて見た。又吸着速度に就いては尙檢討中であるが、相互作用の影響を考慮に入れた解離吸着速度式が實驗結果をかなり良く満足する様であることを知った。

第2表 表面吸着量 cc(N.T.P.)/Pd, 1gr.

atm \ °C	0 °C	30 °C	60 °C	90 °C
1	12.6	8.2	7.1	4.3
2/3	12.0	8.1	7.0	3.1
1/2	10.1	7.2	4.2	—
1/3	8.2	5.5	4.0	—
1/4	7.5	3.8	—	—
1/8	—	3.8	—	—

*) cf. R.H. Fowler & S. A. Gnggenheim "Statistical Thermodynamics" 1939 p 558/63

鑄鐵旋盤削屑の化學的團結法の研究 (Ⅰ)

澤村 宏・津田 昌利

鑄鐵旋盤削屑をキュボラ原料として利用する爲に、從來は機械的團結法が種々知られて居るが、此れの實施には多額の設備費を必要とする、簡單にして有効的な化學的團結法があれば現下の我國に資材的に、資金的に窮迫せる現状に於て其應用價值は甚大である。從來此種の團結法として海水或はオーヂンを使用する方法が一部の鑄鐵鑄物業者に推奨せられ、又實施せられて居る。本報告は此等の方法が果して有効なりや否やを確むると共に新に適當なる化學的團結法を探究せるものである。

キュボラ原料として削屑を團結せしむるには、先づ常溫に於て此等が相互に強力に接着する事が必要であり、同時に其接着力は高溫度に於ても充分大で無ければならぬ。そこで著者等は二片の鑄鐵試料を化學的試薬を挾んで一平面に於て密着せしめ、一定時間放置せる後試片の接着力を常溫に於て測定した。又、斯様に接着せしめたる試料を高溫度に加熱し、接着力に對し溫度が如何に影響するかを調べた。此接着力の大小如何により化學的團結法が有効に行われるや否やが判斷されるからである。

接着力試験機は著者が考案設計のものをを用い、接着力是一種の剝離力であり、次式に依り求めた。

$$P = \frac{W}{A} \quad (\text{kg/cm}^2)$$

P : 接着力

W : 荷重

A : 接着面 × 積